

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-199130

(43) 公開日 平成9年(1997)7月31日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/62			H 0 1 M 4/62	C
C 0 8 L 27/16	L G G		C 0 8 L 27/16	L G G
33/06	L J D		33/06	L J D
H 0 1 M 4/02			H 0 1 M 4/02	B
10/40			10/40	Z
審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-8611

(22) 出願日 平成8年(1996)1月22日

(71) 出願人 592223186

エルフ・アトケム・ジャパン株式会社  
東京都千代田区紀尾井町3番23号

(72) 発明者 大橋 和義

京都府京都市下京区中堂寺栗田町1番地  
エルフ・アトケム・ジャパン株式会社京都  
テクニカルセンター内

(72) 発明者 宮木 義行

京都府京都市下京区中堂寺栗田町1番地  
エルフ・アトケム・ジャパン株式会社京都  
テクニカルセンター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極およびそれを使用した二次電池

## (57) 【要約】

【目的】 本発明の目的は、従来のリチウム二次電池等の二次電池において課題となっていた電極活性物質と集電体との接着性を向上させることにより、電池のサイクル特性が改善された電極およびそれを用いた二次電池を提供することにある。

【構成】 集電体の表面に少なくとも電極活性物質と結着剤からなる電極構成物質層が形成されている電池用電極において、結着剤が、カルボン酸基あるいはカルボン酸無水物基を有する単量体を一つの成分としてなるアクリル系共重合体、フッ化ビニリデン系共重合体、およびポリフッ化ビニリデン単独重合体から構成されることを特徴とする電極およびそれを使用した二次電池。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】集電体の表面に少なくとも電極活性物質と結着剤からなる電極構成物質層が形成されている電池用電極において、結着剤が、(a)カルボン酸基あるいはカルボン酸無水物基を有する単量体 0.5～20重量部とアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルから選ばれる少なくとも 1 種類の単量体 100重量部からなるアクリル系共重合体、(b)フッ化ビニリデン系共重合体、および(c)フッ化ビニリデン単独重合体から構成され、(a)の含有率が当該結着剤の 0.5～20重量%であり、(b)の含有率が当該結着剤の 0.5～50重量%であることを特徴とする電極。

【請求項 2】フッ化ビニリデン系共重合体が、四フッ化エチレン、六フッ化プロピレン、三フッ化エチレン、および三フッ化塩化エチレンから選ばれる少なくとも 1 種類のモノマーとフッ化ビニリデンとの共重合体であり、該共重合体中のフッ化ビニリデン成分の比率が 50～95重量%である請求項 1 記載の電極。

【請求項 3】集電体の表面に電極活性物質と結着剤からなる電極構成物質層が形成されている電極を具備する二次電池において、結着剤が、(a)カルボン酸基あるいはカルボン酸無水物基を有する単量体 0.5～20重量部とアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルから選ばれる少なくとも 1 種類の単量体 100重量部からなるアクリル系共重合体、(b)フッ化ビニリデン系共重合体、および(c)フッ化ビニリデン単独重合体から構成され、(a)の含有率が当該結着剤の 0.5～20重量%であり、(b)の含有率が当該結着剤の 0.5～50重量%であることを特徴とする二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、改良された電極およびそれを用いた二次電池に関する。かかる二次電池としては、ポータブル機器などに使用されるリチウム二次電池がある。

## 【0002】

【従来の技術】近年、携帯電話、ビデオカメラ、ノートパソコン等のポータブル機器の普及に伴い、小型で高容量、長寿命の二次電池に対する需要が高まっている。特に、現在、注目されている二次電池として、リチウム二次電池がある。

【0003】リチウム二次電池の負極活性物質としては、リチウムイオンをドーピング、脱ドーピングするコークスやグラファイト等の炭素質材料を用いることが提案されているが(特開昭 62-90863 号公報)、この場合、通常、粉体状の炭素質材料に結着剤を適量添加した混合物に溶媒を混ぜてペースト状にしたものを集電体に塗布、乾燥後圧着させて電極が得られる。

【0004】また、リチウム二次電池の正極活性物質としては、マンガン酸化物、五酸化バナジウムのような遷

移金属酸化物、硫化鉄、硫化チタンのような遷移金属酸化物、さらにこれらとリチウムとの複合化合物(例えば、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムコバルトニッケル複合酸化物、リチウムマンガン酸化物)などが提案されている。これらの材料を正極に組み込む場合も、粉体状の正極活性物質に導電体(カーボンを用いることが多い)と結着剤を適量添加した混合物に溶媒を混ぜてペースト状にしたものを集電体に塗布、乾燥後圧着させて電極が得られる。

【0005】このような二次電池の電極に用いる結着剤には、電解液に用いられる有機溶媒に対する耐性と電極反応によって生じる活性種への耐性が要求され、さらに電極を作製する工程上、特定の溶媒への溶解性も必要である。これらを満足する結着剤として、多くの場合、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)樹脂が用いられる。しかしながら、PVDF樹脂は元来金属との接着性が悪く、負極と正極いずれの場合も、活性物質を集電体に圧着させた後、集電体と活性物質との接着力が十分でないために、活性物質が集電体から剥離し易く、電池のサイクル特性が悪くなるという問題があった。

【0006】集電体と電極活性物質との接着性を改善する方法として、集電体表面を粗面化することが提案されたが(特開平 5-6766 号公報)、これにおいても接着性は十分とは言えず、さらなる改良が求められている。また、フッ化ビニリデンとカルボン酸基を有するモノマーとの共重合体(特開平 6-172452 号公報)が提案されたが、通常、フッ素系モノマーとカルボン酸基を有する他のモノマーとの共重合は容易でなく、量産化が困難で実用的とは言えない。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、簡便な方法で電極活性物質と集電体との接着性を向上させ、サイクル特性が改善された電池用電極および二次電池を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、電池用電極の結着剤として用いられるポリフッ化ビニリデンにカルボン酸基あるいはカルボン酸無水物基を有するアクリル系樹脂およびフッ化ビニリデン系共重合体を添加することにより電極活性物質と集電体との接着強度を大きく改善させ得ることを見だし本発明に到達した。

【0009】すなわち、本発明は、集電体の表面に少なくとも電極活性物質と結着剤からなる電極構成物質層が形成されている電池用電極において、結着剤が、(a)カルボン酸基あるいはカルボン酸無水物基を有する単量体とアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルから選ばれる少なくとも 1 種類の単量体からなるアクリル系共重合体、(b)フッ化ビニリデン系共重合体、および(c)フッ化ビニリデン単独重合体から構成されることを特徴とする電極およびそれを用いた二次電池に関する

る。

【0010】電極の集電体としては、金属箔、金属メッシュ、三次元多孔体等があるが、この集電体に用いる金属としては、リチウムと合金ができ難い金属が望ましく、特に、鉄、ニッケル、コバルト、銅、アルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガンが単独、あるいはこれらの合金で用いられる。

【0011】電極活性物質のうち負極活性物質としては、リチウムイオンをドーピング、脱ドーピングし得る材料であればよい。このような材料として、石油系コークスや炭素系コークスなどのコークス材料、アセチレンブラックなどのカーボンブラック類、グラファイト、ガラス状炭素、活性炭、炭素繊維、有機高分子を非酸化性雰囲気中で焼成して得られる有機高分子焼成体等の炭素質材料がある。また、酸化銅を添加する場合もある。

【0012】また、正極活性物質としては、上述の一般に使用されるものであり、特に限定されない。さらに、これに導電体を添加してもよい。

【0013】本発明で用いられるフッ化ビニリデン単重合体（ホモポリマー）は、フッ化ビニリデンモノマーを懸濁重合法あるいは乳化重合法等で重合することにより得られ、230℃、2.16kg荷重下でのメルトフローレート（MFR）が0.01～300g/10分であることが望ましい。

【0014】また、フッ化ビニリデン系共重合体とは、フッ化ビニリデンモノマーとこれと共重合可能な他のモノマーとの共重合体で、該共重合体中のフッ化ビニリデン成分比率が50～95重量%であればよく、さらに望ましくは、75～95重量%である。ここで共重合可能な他のモノマーとしては、四フッ化エチレン、六フッ化プロピレン、三フッ化エチレン、三フッ化塩化エチレン等のフッ素系モノマーが望ましく、これらの1種又は2種以上を用いることができる。この樹脂の場合も、230℃、2.16kg荷重下でのメルトフローレート（MFR）が0.01～300g/10分であることが望ましい。

【0015】また、アクリル系共重合体に使用されるカルボン酸基あるいはカルボン酸無水物基を有する単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、アルケニルコハク酸、アクリルアミドグリコール酸、1,2-シクロヘキサジカルボン酸アシル等の不飽和カルボン酸、および無水マレイン酸、無水アルケニルコハク酸などの不飽和カルボン酸無水物がある。

【0016】アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルとしては、アクリル酸、メタクリル酸のアルキルエステル、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル等が例示される。

【0017】このアクリル系共重合体は、アクリル酸エ

ステルおよびメタクリル酸エステルから選ばれる少なくとも1種類のモノマー100重量部に対して、カルボン酸基あるいはカルボン酸無水物基を有する単量体0.5～20重量部、さらに望ましくは2～15重量部が共重合されたものである。

【0018】本発明で使用される結着剤において、アクリル系共重合体の含有率は当該結着剤の0.5～20重量%の範囲であり、望ましくは0.5～10重量%、さらに望ましくは1～5重量%である。また、フッ化ビニリデン系共重合体の含有率は当該結着剤の0.5～50重量%であり、望ましくは0.5～20重量%、さらに望ましくは1～10重量%である。また、フッ化ビニリデン単重合体の含有率は、当該結着剤の99～45重量%の範囲であり、望ましくは99～70重量%、さらに望ましくは98～85重量%である。アクリル系共重合体あるいはフッ化ビニリデン系共重合体の添加量が少なすぎる場合、集電体と結着剤との接着性改善の効果が不十分となり、これらが多すぎる場合、結着剤の耐薬品性が低下したり、電解液に用いられる有機溶剤（エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等）による膨潤が大きくなり、いずれの場合も、本発明の電極や二次電池の性能に悪影響を及ぼす。特に、50℃以上の温度でこれらの影響が大きい。

【0019】本発明において、電極集電体に塗布するスラリーを得るために用いられる溶媒は、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルスルホルアミド、テトラメチル尿素、アセトン、メチルエチルケトン等の有機溶媒や水であればよく、これらを単独で用いても、混合して用いてもよい。これらのうち、N-メチルピロリドンが特に好んで用いられる。また、必要に応じて分散剤を添加してもよい。この場合、ノニオン系の分散剤が好んで用いられる。

【0020】本発明において、電極活性物質に添加する結着剤の量は、電極活性物質100重量部に対して、1～30重量部であることが望ましく、さらに望ましくは3～15重量部である。この添加量が多すぎても少なすぎても高性能な電池を得ることができない。さらに、電極構成物質層には、必要に応じて、導電性付与剤やその他添加剤（酸化銅等）等を添加してもよい。

【0021】本発明においては、所定量の電極活性物質、および結着剤を溶媒の存在下で混練して得られたスラリーを電極集電体に塗布した後、乾燥後、必要に応じてプレスして電極が得られる。このようにして得られた帯状電極を、帯状セパレータとともにロール状（渦巻状）に巻回し、巻回電極体とすることができる。

【0022】以下、実施例により本発明を説明するが、本発明は実施例により何ら限定されるものではない。

## 【0023】

## 【実施例】

【実施例1】負極活性物質担持体として石炭ピッチコークスをボールミルで粉碎したもの90重量部を、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（エルフ・アトケム社製、カイナー500、230℃、2.16kg荷重下でのMFRが0.03g/10分）10重量部、メタクリル酸メチル100重量部と無水マレイン酸10重量部とからなるアクリル系共重合体（230℃、3.8kg荷重下でのメルトフローレイトが2.4g/10min）0.1重量部、およびフッ化ビニリデンと六フッ化プロピレンとの共重合体（六フッ化プロピレン含量10重量%、エルフ・アトケム社製、カイナー2800、230℃、2.16kg荷重下でのMFRが0.2g/10分）0.1重量部とをN-メチルピロリドンに溶解してなる溶液に添加してスラリー（ペースト）状にした。このスラリーを、厚さ20μmの銅箔の両面に塗布し、120℃で1時間放置した後、減圧乾燥、プレスを行い厚さ145μm、幅20mmの負極を得た。

【0024】次に、正極を次のようにして得た。正極活性物質としてのLiCoO<sub>2</sub>90重量部、導電剤としてのグラファイト6重量部、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン10重量部、実施例1と同じアクリル系共重合体0.1重量部、およびフッ化ビニリデンと六フッ化プロピレンとの共重合体（エルフ・アトケム社製、カイナー2800）0.1重量部を混合し、これをN-メチルピロリドン中に分散させてスラリー（ペースト）状にした。このスラリーを、厚さ20μmのアルミニウム箔の両面に塗布し、120℃で1時間放置した後、減圧乾燥、プレスを行い、厚さ175μm、幅20mmの正極を得た。

【0025】これらの電極表面の電極活性物質をカッターナイフにて剥がしたところ、集電体上にかなりの電極活性物質の付着残留物が認められ、電極活性物質と集電体との接着性が良好であることが確認された。

【0026】また、得られた負極、正極、およびセパレータとしての厚さ25μmの多孔性ポリプロピレンフィルムを用い、セパレータ、負極、セパレータ、正極、セパレータの順に積層した後、この積層体を渦巻状に巻回することにより渦巻式の電極体を作製した。ついでこの電極体のそれぞれの極にリード線を付けた後、ステンレスの缶に收容し、これに電解液としてプロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンとの等容量混合溶媒\*

\*中にLiPF<sub>6</sub>を1M溶解した溶液を注入した。

【0027】充放電試験は、炭素1gあたり30mAの電流密度で、初めに4.1Vまで充電を行い、続いて同じ電流で2.5Vまで放電を行った。2回目以降もこれと同じ条件で充放電を繰り返し、放電容量にて電池の評価を行った。その結果、100サイクル目の放電容量は、10サイクル目のその95%であった。

## 【0028】

【実施例2】実施例1において、アクリル系共重合体にポリメタクリル酸メチルブロックとメタクリル酸メチルとアクリル酸の共重合体ブロックからなるブロック共重合体（アクリル酸含量、5重量%）を用い、フッ化ビニリデン系共重合体としてフッ化ビニリデンと四フッ化エチレンとの共重合体（四フッ化エチレン含量、27重量%、230℃、2.16kg荷重下でのMFRが3g/10分）を用いた他は実施例1同様に、正と負の電極を作製した。

【0029】これらの電極表面の電極活性物質層をカッターナイフにて剥がしたところ、集電体上にかなりの電極活性物質の付着残留物が認められ、電極活性物質と集電体との接着性が良好であることが確認された。さらに、得られた電極を用い、実施例1と同様の方法で電池を作製し、充放電試験を行ったところ、100サイクル目の放電容量は10サイクル目のその92%であった。

## 【0030】

【比較例1】実施例1において、負極と正極を作製する際、アクリル系共重合体とフッ化ビニリデン系共重合体を負極および正極活性物質のスラリーに添加しなかった他は実施例1と同様にして正と負の電極を作製した。これらの電極表面の電極活性物質層をカッターナイフにて剥がしたところ、電極活性物質層は容易に剥がれ集電体表面には電極活性物質はほとんど残らなかった。得られた電極を用い、実施例1に記載された方法で電池を作製し、充放電試験を行ったところ、100サイクル目の放電容量は10サイクル目のその50%であった。

## 【0031】

【発明の効果】本発明により、電極活性物質と集電体との接着強度が強い電極の作製が可能となる。これを二次電池に適用すれば、充放電の繰り返しにより放電容量が劣化しない二次電池が得られ、特に、リチウム二次電池に有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 ジェローム マイエ  
京都府京都市下京区中堂寺栗田町 1 番地  
エルフ・アトケム・ジャパン株式会社京都  
テクニカルセンター内